

控

特 11-229

整理番号=P110726-01

提出日 平成11年 7月26日
特願平11-210370 頁: 1/1

【書類名】 特許願

【整理番号】 P110726-01

【提出日】 平成11年 7月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 D01F 6/92

【発明者】

【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合纖株式会社内

【氏名】 梶山 宏史

【発明者】

【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合纖株式会社内

【氏名】 上田 秀夫

【特許出願人】

【識別番号】 000000952

【氏名又は名称】 鐘紡株式会社

【代表者】 帆足 隆

【電話番号】 03-5446-3575

付印

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010205

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

仲間代



【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ乳酸マルチフィラメント及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 L体が98%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり、直鎖状であるポリ乳酸樹脂からなり、イナートが2.0以下、沸水収縮率が12%以下であることを特徴とするポリ乳酸マルチフィラメント。

【請求項2】 L体が98%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり、直鎖状であるポリ乳酸樹脂を溶融紡糸し、ローラーヒーター(1)とローラーヒーター(2)の間で延伸した後、ローラーヒーター(2)で熱セットする延伸を行う事を特徴とするポリ乳酸マルチフィラメントの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性を有する合成繊維並びに当該繊維の染色時の染め斑改善に関する製造方法である。

【0002】

【従来の技術】

現在最も広く利用されているマルチフィラメント繊維素材は、ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステルや、6ナイロン、66ナイロンに代表されるポリアミドなどの合成樹脂である。

【0003】

合成樹脂は大量に安価に製造できるというメリットがある反面、使用後の廃棄方法をめぐる問題がある。すなわち、上述した合成樹脂からなる繊維は自然環境中では殆ど分解せず、焼却をすると高い燃焼熱を発生する恐れがある。

【0004】

そこで、最近では生分解性を有する合成樹脂であるポリカプロラクトンやポリ乳酸等をマルチフィラメント用途に利用する提案がなされている。確かにこれら

の合成樹脂は生分解性を有するという長所があるが、従来の（非生分解性）合成樹脂に較べて染色時の染め斑の点では問題が多い。

【0005】

従来ポリ乳酸系生分解性繊維は、通常の紡糸・延伸工程ではイナートが悪く又、微細な糸斑が起きてしまい染色時に染め斑が発生する問題点があった。

【0006】

そのために、合成樹脂を原料とする繊維に匹敵する染色時に斑の無いマルチフィラメントを得ることはできなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者等は、繊維の原料となるポリ乳酸の物性を厳しく吟味し、特定の物性のポリ乳酸を用い、紡糸・延伸工程を検討する事によって、フィラメントの糸斑を改善する事により、染色時に染色斑の無いポリ乳酸マルチフィラメントを提供するにある。

【0008】

【課題を解決する為の手段】

上述の目的は、L体が98%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Sn(錫)の含有量が30ppm以下であり、直鎖状であるポリ乳酸樹脂からなる事を特徴とし、特定の紡糸・延伸工程を行う事で得られるマルチフィラメント繊維により達成できる。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に用いるポリ乳酸は直鎖状の構造を有する。すなわち分岐構造を殆ど持たないものである。従来の提案では、溶融粘度や重合度を改良する目的でポリ乳酸を重合する際に少量の分岐剤を添加する事が行われていた。しかしながら、ポリ乳酸繊維の製造に際しては、原料樹脂の分岐構造は、通常のポリエステル繊維に比べて、はるかに紡糸操業性にマイナスに作用する事が本発明者等によって確認された。すなわち分岐構造が僅かでも存在するポリ乳酸は分岐構造が無い物に比べると引っ張り強度が弱いという問題がある。

【0010】

分岐構造を排する為には、ポリマーの原料に分岐構造を生成させるもの、3価、4価のアルコールやカルボン酸等を一切利用しないのが良いが、何らかの別の理由でこれらの構造を持つ成分を使用する場合であっても、紡糸時の糸切れ等、紡糸操業性に影響を及ぼさない必要最小限度の量にとどめることが肝要である。

【0011】

本発明に用いるポリ乳酸はL-乳酸、D-乳酸あるいは乳酸の2量体であるL-ラクチドやD-ラクチドあるいはメゾラクチドを原料とするものであるが、L-体の比率が98%以上のものであることが肝要である。これはD-体の比率が上昇すると非晶構造になり、紡糸・延伸工程で配向結晶が進まず、得られる繊維の物性が劣る為である。特に引っ張り強度が著しく低下し、一方沸水収縮率が過大となり、実用上使用する事が不可能である。

【0012】

本発明に用いるポリ乳酸は、ポリマー中のSnの含有量が30ppm以下である必要があり、好ましくは20ppm以下である。Sn系の触媒はポリ乳酸の重合触媒として使用されるが、30ppmを超える量存在すると、紡糸時に解重合が起きてしまい、口金濾過圧が短時間で上昇し、紡糸操業性が著しく低下する。

【0013】

Snの量を少なくする為には、重合時に使用する量を少なくしたり、チップを適当な液体で洗浄すればよい。

【0014】

本発明に用いるポリ乳酸は、モノマーの含有量が0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、特に好ましくは0.2重量%以下である。本発明に言うモノマーとは後述するGPC分析により算出される分子量1000以下の成分である。モノマー量が0.5重量%を超えると、紡糸・延伸工程で糸切れ等が発生し操業性が著しく低下する。これはモノマー成分が熱により分解する為、ポリ乳酸の耐熱性を低下させるからであると考えられる。

【0015】

ポリ乳酸中のモノマー量を少なくする為には、重合反応完了間際に反応槽を真

空吸引して未反応のモノマーを取り除く、重合チップを適当な液体で洗浄する、固相重合を行うなどの方法を行う。

【0016】

本発明に用いるポリ乳酸は、その重量平均分子量M_wが好ましくは12万～22万であり、さらには13万～16万がより好ましい。また、数平均分子量M_nが好ましくは6万～11万、さらには7万～9万がより好ましい。分子量がこの範囲にあると優れた紡糸性、十分な引っ張り強度を得る事ができるが、この範囲外であると紡糸時の分子量低下が大きく、十分な引張強度を得る事ができない。

【0017】

本発明に用いるポリ乳酸は、その相対粘度(η_{re1})が2.7～3.9である。この範囲より低いとポリマーの耐熱性が悪くなり、十分な引張強度を得る事ができず、逆に高くなると紡糸温度を上げねばならず、紡糸時の熱劣化が大きい。好ましくは、2.9～3.3がよい。

【0018】

マルチフィラメントの相対粘度は、紡糸による低下率が低い程良く、例えばマルチフィラメントの場合、ポリマーに対しての粘度低下率は7%以下であることが好ましい。7%以下の場合は、紡糸時のポリマーの分解が殆ど無く、紡糸時の糸切れ等の発生もないため紡糸性が良く、延伸工程での引っ張り強度も特に強くなるからである。

【0019】

本発明のマルチフィラメントのイナートは2%以下が必要である。2%を超えると染色時の染め斑がひどく使用する事はできない。
好ましくは1%以下である。

【0020】

次に本発明の製造方法について説明する。

本発明は、上述した特定の組成・物性を有するポリ乳酸樹脂を溶融紡糸した後、ローラーヒーター（1）とローラーヒーター（2）の間で延伸した後、ローラーヒーター（2）で熱セットする事を特徴とするポリ乳酸マルチフィラメントの製造方法である。この概略を図1に示した。

【0021】

これに対して、従来の一般的な延伸方法は図2に示したようなものである。未延伸糸10をローラーヒーター(21)とコールドローラー(23)の間で延伸して、プレートヒーター(22)で熱セットを行い、コールドローラーを経て巻き取り延伸糸20を得る。

【0022】

本発明の製造法において、ローラーヒーター(1)の温度はマルチフィラメントを配向・結晶化させるのに100℃～125℃が好ましい。

【0023】

本発明のマルチフィラメントの延伸時の熱セットはローラーヒーター(2)で行う必要がある。ローラーヒーターを使用する事で、ローラーヒーター(1)の直下に延伸点を固定する事ができ、微細な糸の纖度斑を防ぐ事ができる。

【0024】

微細な糸の纖度斑はマルチフィラメントの直径に対して±7%の範囲にする事がこのましく、さらに好ましくは±5%以下である。この範囲であると染色時に染め斑が見られず、良好な染色を行う事ができる。

【0025】

ローラーヒーター(2)の熱セット温度は、得られる繊維の沸収値を考慮すると125～150℃が好ましい。更にフィラメントの生産性等を考慮すると135～150℃が好ましい。

【0026】**【発明の効果】**

本発明の延伸方法を用いてポリ乳酸マルチフィラメントを延伸すれば、染色時に染め斑の無いポリ乳酸繊維を得る事が出来る。

【0027】**【実施例】**

以下、実施例により具体的に本発明を説明する。最初に、ポリマー物性の分析方法を紹介する。

【0028】

<分子量><モノマー量>

試料を 10 mg / mL の濃度になるようクロロホルムに溶かした。クロロホルムを溶媒として GPC 分析を行い M_w、M_n を測定した。検出器は RI を用い、分子量の標準物質としてポリスチレンを用いた。

なお、分子量 1000 以下の成分の割合からポリマー中のモノマー量を算出した。

【0029】

<相対粘度 $\eta_{r e l}$ >

フェノール／テトラクロロエタン = 60 / 40 (重量比) の混合溶媒に試料を 1 g / dL の濃度になるよう溶解し、20°C でウベローデ粘度管を用いて相対粘度を測定した。

【0030】

(紡糸時粘度低下率)

紡糸ノズルから出てきたマルチフィラメントの相対粘度 ($\eta_{r e l}$) を測定し、次式により求めた。本実施例における溶融ポリマーの滞留時間は約 10 分である。

$$\text{紡糸時粘度低下率 (\%)} = \{ (\text{ポリマー相対粘度} - \text{フィラメントの相対粘度}) / \text{ポリマー相対粘度} \} \times 100$$

【0031】

<Sn含有量>

0.5 g の試料を硫酸／硝酸により湿式灰化した。これを水で希釈して 50 mL 溶液とし、ICP 発光分析法により測定した。

【0032】

(強伸度の測定)

島津製作所製引っ張り試験機を用い、試料長 20 cm、速度 20 cm/min で引っ張り試験を行い破断強度を引っ張り強度、破断伸度を伸度とした。

【0033】

(沸水収縮率)

初期値 50 cm の試料に初期過重 200 mg をかけて沸騰水中に 15 分間浸漬

し、5分間風乾した後、次式により沸水収縮率を求めた。

沸水収縮率(%) = (初期試料長 - 収縮後の試料長) / 初期試料長 × 100

【0034】

(イナート)

ツエルベガーウスター(株)製 USTER-TESTER 4を用い、測定速度50m/min、撚数5000rpmにてイナート(U%)の測定を行った。

【0035】

(糸の纖度斑)

ツエルベガーウスター(株)製 USTER-TESTER 4を用い、測定速度50m/min、撚数5000rpmにて得られたマルチフィラメントの直径の斑が土何%かを測定した。

【0036】

(染色性)

延伸後のフィラメントで織物を試織し、分散染料を用いて常圧染色を行なった後、染色性を染色斑、寸法安定性、ピーリング等を基準に以下2段階(○、×)にて評価した。

○: 染色性良好

×: 染色斑不良

【0037】

(毛羽)

延伸で巻き取った糸の毛羽の発生具合を、以下の2段階の基準(○、×)で評価した。

○: 毛羽の発生がない

×: 毛羽の発生が見られる。

【0038】

[ポリマーの重合]

L-ラクチド、D-ラクチドを原料として、オクチル酸スズを重合触媒として、定法によりポリ乳酸を重合した。比較の為に、架橋剤としてトリメリット酸を0.1モル%を加えたものも重合した。得られたポリマーは135℃で固相重合

を行い、残存モノマー量の低減を図ったが一部は比較のために固相重合を行わなかった。

【0039】

実施例1～2、比較例1～8

各ポリ乳酸ポリマーを所定の温度で溶融し、直径0.3mmの口金から紡出し、3000m/minにて巻き取った後、延伸を行い、75d/24fのマルチフィラメントを作成し染色性の評価を行った。

【0040】

比較例1～2は残存Sn量と、モノマー量が多い時の結果である。残存Sn量と、モノマー量が多い時は紡糸時の粘度低下が大きく紡糸性は不良であり、延伸時に毛羽の発生が見られ染色時にピーリングが発生し不調であった。

【0041】

比較例3はポリマー粘度、分子量(Mw、Mn)が低いため、強度が低く又、毛羽の発生が見られ染色性は不調であった。比較例4はポリマー粘度、分子量(Mw、Mn)が高いため紡糸温度を上げなければならず、そのために紡糸時の粘度低下も大きく、延伸時に毛羽の発生が見られ染色時にピーリングが発生し不調であった。

【0042】

比較例5は分岐構造の有り／無し以外は、実施例1とほぼ同様の物性を持つポリマーであるが、分岐構造が有る比較例5は、延伸時に毛羽の発生が見られ、かつ染色性は不良であった。

【0043】

比較例7～8と、実施例1～2は同じポリマーを用いて延伸後の熱セットをローラーヒーターとプレートヒーターで行った時の比較であるが、プレートヒーター使いのフィラメントは延伸点が固定されず、セット温度を変えてもイナート、糸斑は改善されず、染色時に染め斑が発生し不調であったが、ローラーヒーターセットのフィラメントについて、糸斑も問題はなく良好な染色性を得る事ができた。

【0044】

【表1】

	比較例							
No	1	2	3	4	5	6	7	8
Sn含有量 (ppm)	62	18	16	15	19	21	16	—
ポリマー 相対粘度 (η_{rel})	2.94	2.92	2.50	4.02	3.04	3.05	3.05	—
モノマー量 (重量%)	0.24	1.02	0.25	0.24	0.26	0.27	0.24	—
Mw/10 ⁴	13.5	14.4	10.0	23.8	14.8	14.5	14.8	—
Mn/10 ⁴	6.6	7.0	5.0	12.1	7.6	7.1	7.6	—
分歧構造	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	—
L体(%)	95.5	98.2	97.6	97.0	99.0	92.6	98.6	—
紡糸温度(℃)	230	230	230	245	230	230	230	230
紡糸粘度 低下率(%)	18	10	16	15	6	3	4	4
延伸倍率	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
ローラーヒート(1) ℃	110	110	110	110	110	110	110	110
ローラーヒート(2) ℃	135	135	135	135	135	135	—	—
プレートヒート ℃	—	—	—	—	—	—	135	115
引張強度(g/d)	3.00	3.78	3.21	4.02	3.98	3.03	5.12	5.15
伸度(%)	26.3	27.6	26.8	30.2	29.6	30.3	30.3	30.5
沸水収縮率(%)	11.2	10.2	10.2	10.3	10.2	30.5	9.6	15.0
イナート(U%)	1.78	1.23	1.83	1.82	1.54	1.56	3.80	2.50
糸斑(%)	±6	±5	±5	±6	±5	±5	±15	±10
毛羽	×	×	×	×	×	○	○	○
染色性	×	×	×	×	×	×	×	×

【0045】

【表2】

No	実施例	
	1	2
Sn含有量 (ppm)	16	←
ポリマー 相対粘度 (η rel)	3.05	←
モノマー量 (重量%)	0.24	←
Mw/ 10^4	14.8	←
Mn/ 10^4	7.6	←
分岐構造	無し	←
L体(%)	98.6	←
紡糸温度(°C)	230	230
紡糸粘度 低下率(%)	4	4
延伸倍率	1.7	1.7
ローラーヒーター(1) °C	110	110
ローラーヒーター(2) °C	135	150
プレートヒーター °C	—	—
引張強度(g/d)	5.15	5.18
伸度(%)	28.7	27.6
沸水収縮率(%)	9.6	8.0
イナート(U%)	1.20	1.19
糸斑(%)	±5	±5
毛羽	○	○
染色性	○	○

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の延伸工程の概略図である。

【図2】

従来の延伸工程の概略図である。

【符号の説明】

1、2 ローラーヒーター

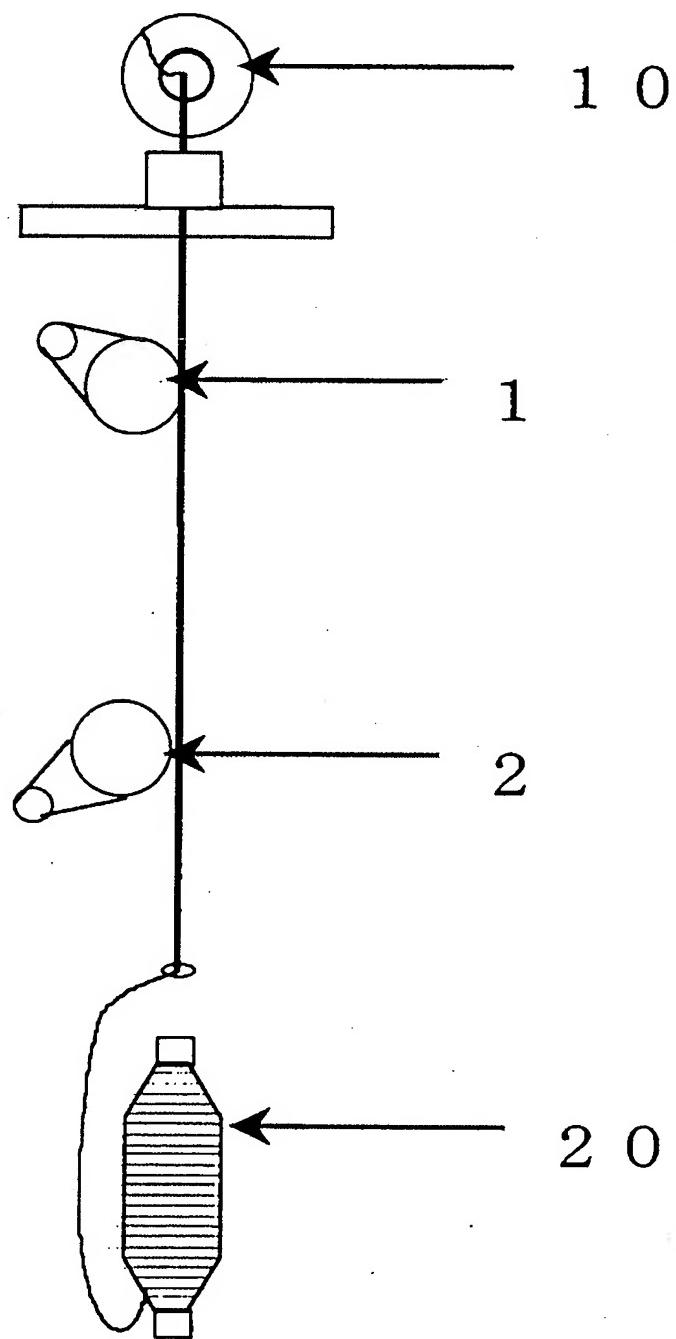
10 未延伸糸

20 延伸糸

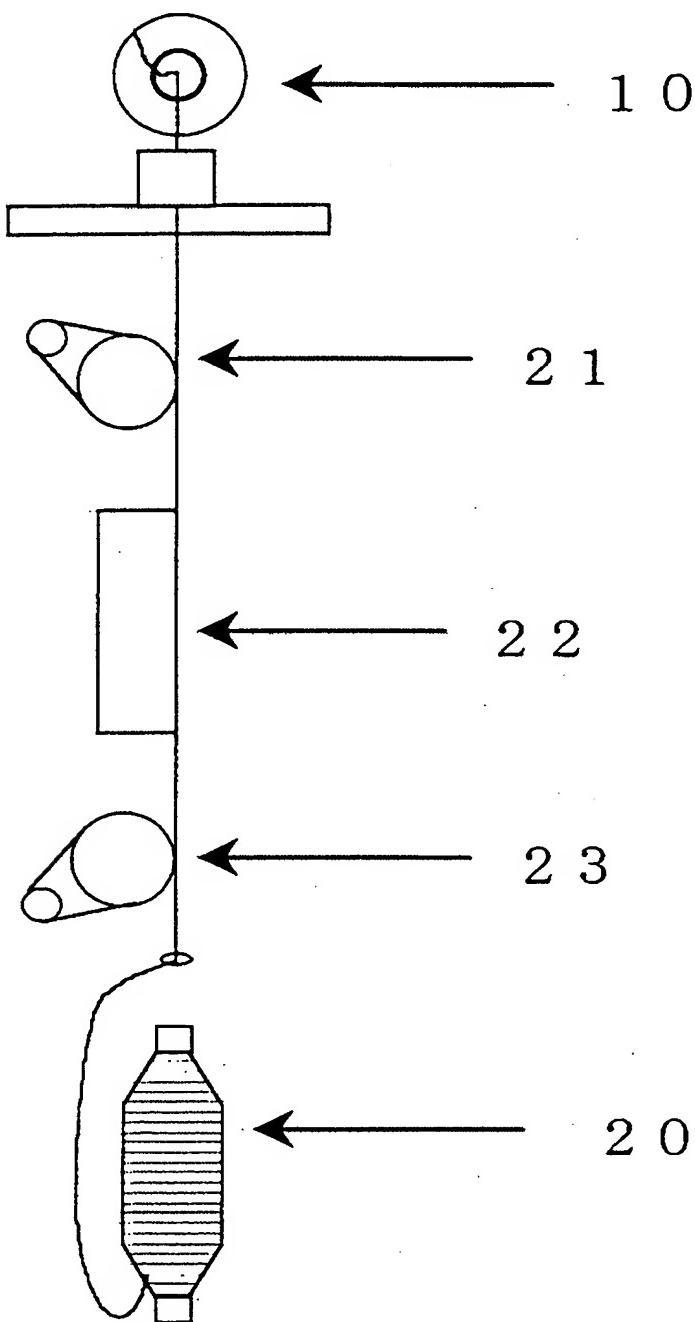
- 2 1 ローラーヒーター
- 2 2 プレートヒーター
- 2 3 コールドローラー

【書類名】 図面

【図1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】染色性に優れるポリ乳酸繊維とその製造方法を提供する。

【解決手段】L体が95%以上であり、相対粘度が2.7~3.9であり、モノマー量が0.5重量%以下であり、Snの含有量が30ppm以下であり、直鎖状であるポリ乳酸樹脂を使用し、イナートが2.0以下、沸水収縮率が12%以下であることを特徴とするポリ乳酸マルチフィラメント。

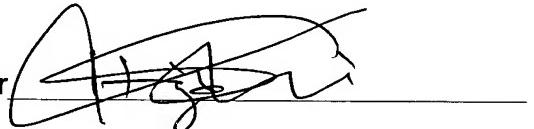
【選択図】図1

VERIFICATION OF TRANSLATION

I, Ikuo HIGASHI, of 8-10, Toranomon 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan, am the translator of the documents attached and I state that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief of Japanese Patent Application No. 11-210370.

Dated this on April 30, 2002

Signature of translator

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ikuo Higashi", is placed over a horizontal line. The signature is fluid and cursive, with some loops and variations in line thickness.

[Application Number] JPh11-210370
[Title of Document] Request for Patent
[Reference Number] P110726-01
[Date of Filing] July 26, Heisei 11 (1999)
[Address] Commissioner
[International Patent Classification] D01F 6/92
[Inventor]
[Address] c/o Kanebo Gohsen, Limited, 4-1, Kanebo-cho,
Hofu-shi, Yamaguchi-ken
[Name] KAJIYAMA, Hiroshi
[Inventor]
[Address] c/o Kanebo Gohsen, Limited, 4-1, Kanebo-cho,
Hofu-shi, Yamaguchi-ken
[Name] UEDA, Hideo
[Applicant]
[Identification Number] 000000952
[Name] Kanebo, Limited
[Representative] HOASHI, Takashi
[Telephone Number] 03-5446-3575
[Indication of Fee]
[Prepayment Register Number] 010205
[Amount of Payment] ¥21,000
[List of Articles Filed]
[Title of Article] Specification 1
[Title of Article] Drawings 1
[Title of Article] Abstract 1
[Proof Requirement] Necessary

[Title of Document] Specification

[Title of the Invention] POLYLACTIC ACID MULTIFILAMENT
AND PROCESSES FOR PRODUCING THEREOF

[Claims]

[Claim 1] A polylactic acid multifilament characterized by comprising a polylactic acid resin, having an inert of 2.0 or less and having a boil-off shrinkage of 12% or less wherein the polylactic acid comprises 98% or more of L-isomer and has a relative viscosity of 2.7 to 3.9, the amount of monomer is 0.5% by weight or less, the content of Sn (tin) is 30 ppm or less and the polylactic acid is in a straight chain form.

[Claim 2] A process for producing a polylactic acid multifilament characterized by carrying out drawing that comprises melt-spinning a polylactic acid resin, drawing it between a roller heater (1) and a roller heater (2) and then heat-setting it with the roller heater (2) wherein the polylactic acid comprises 98% or more of L-isomer and has a relative viscosity of 2.7 to 3.9, the amount of monomer is 0.5% by weight or less, the content of Sn (tin) is 30 ppm or less and the polylactic acid is in a straight chain form.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field to which the Invention Pertains]

The present invention relates to a synthetic fiber having biodegradability and to a process concerning improvement in dyeing unevenness during dyeing of the fiber.

[0002]

[Prior Art]

The multifilament fiber material that is now used most widely is the synthetic resin such as polyesters represented by polyethylene terephthalate and polyamides represented by nylon 6 and nylon 66.

[0003]

Although the synthetic resin has the merit that it can be produced in large quantities at low cost, there is a problem with it concerning a process of its disposal after use. That is, a fiber formed of a synthetic resin mentioned above hardly decomposes in the natural environment and it has a possibility of generating a great amount of heat of combustion on its destruction by fire.

[0004]

Then, there recently have been proposals of using polycaprolactone, polylactic acid and so on, synthetic resins having biodegradability, for multifilament applications. These synthetic resins certainly have the merit of having biodegradability, but there are more problems with them concerning dyeing unevenness during dyeing in comparison with the conventional (non-biodegradable) synthetic resins.

[0005]

Conventionally, there is a problem with a polylactic acid-type biodegradable fiber that it exhibits poor inert and causes fine unevenness of yarn in a usual spinning and drawing process, resulting in dyeing unevenness during dyeing.

[0006]

Therefore, no multifilament has been obtained that generates no unevenness during dyeing and is equivalent to fibers obtained by using synthetic resins as a raw material.

[0007]

[Problem to be Solved by the Invention]

The inventors of the present invention provide a polylactic acid multifilament free from dyeing unevenness during dyeing through the improvement in unevenness of yarn achieved by severely examining the physical properties of a polylactic acid used as a raw material of fiber, using a

polylactic acid having specific physical properties and examining the spinning and drawing process.

[0008]

[Means for Solving the Problem]

The above-mentioned object can be attained with a multifilament fiber characterized by comprising a polylactic acid resin wherein the polylactic acid comprises 98% or more of L-isomer and has a relative viscosity of 2.7 to 3.9, the amount of monomer is 0.5% by weight or less, the content of Sn (tin) is 30 ppm or less and the polylactic acid is in a straight chain form, the multifilament fiber being obtainable through a specific spinning and drawing process.

[0009]

[Mode for Carrying out the Invention]

The polylactic acid used for the present invention has a straight chain structure. In other words, it has almost no branched structure. In the conventional proposals, in order to improve the melt viscosity and the degree of polymerization, a little amount of branching agent is added when a polylactic acid is polymerized. However, the inventors of the present invention confirmed that in the producing of a polylactic acid fiber, the branched structure of the raw material resin acts on the spinning workability far negatively in comparison to the usual polyester fibers. In other words, a polylactic acid having a branched structure, even if in a very slight amount, has a problem of tenacity weaker than that a polylactic acid having no branched structure has.

[0010]

In order to eliminate a branched structure, it is recommended never to use anything that causes the raw material of a polymer to generate a branched structure, or any trivalent or tetravalent alcohol, or any carboxylic acid. Even in the

case of using a component having such a structure from another certain reason, it is important to limit the amount of such a component to a minimum amount such that spinning operations such as yarn breakage are not affected.

[0011]

The polylactic acid used for the present invention is obtained by using L-lactic acid, D-lactic acid, or L-lactide or D-lactide which are dimers of lactic acid, or mesolactide as a raw material, and it is important that the polylactic acid is one comprising 98% or more of L-isomer. This is because when the proportion of D-isomers is increased, a polylactic acid becomes to have a non-crystalline structure and oriented crystallization does not proceed during a spinning and drawing process, resulting in poor physical properties of fibers to be obtained. In particular, the tenacity is greatly reduced while the boil-off shrinkage becomes too great, and therefore, such a polylactic acid cannot be practically used.

[0012]

In the polylactic acid used for the present invention, the content of Sn in the polymer must be 30 ppm or less, and is preferably 20 ppm or less. An Sn-based catalyst is used as a polymerization catalyst of polylactic acids. However, if it exists in an amount exceeding 30 ppm, depolymerization occurs during spinning and therefore the nozzle filtering pressure increases in a short period of time, resulting in a remarkable deterioration of spinning workability.

[0013]

The amount of Sn can be reduced by saving in the amount thereof used in polymerization or by washing chips with a suitable liquid.

[0014]

In the polylactic acid used for the present invention,

the content of monomers is 0.5% by weight or less, preferably 0.3% by weight or less, and especially preferably 0.2% by weight or less. By the "monomers" referred to in the present invention is meant components having molecular weights not more than 1,000 determined by the GPC analysis described later. If the amount of monomer exceeds 0.5% by weight, yarn breakage or the like occurs during the spinning and drawing process, resulting in a remarkable deterioration of workability. This is probably because decomposition of monomer components caused by heat leads to deterioration of a polylactic acid.

[0015]

In order to lessen the amount of monomer in a polylactic acid, methods are carried out such as removing unreacted monomers by vacuum suction of a reaction vessel just before the completion of a polymerization reaction, washing polymerization chips with a suitable liquid, and performing a solid-state polymerization.

[0016]

The polylactic acid used for the present invention preferably has a weight average molecular weight M_w of 120,000 to 220,000, more preferably 130,000 to 160,000. Its number average molecular weight M_n is preferably 60,000 to 110,000, more preferably 70,000 to 90,000. When the molecular weight is within these ranges, a good spinning property and a sufficient tenacity can be obtained. If it is out of these ranges, a great reduction in molecular weight is caused during spinning and no sufficient tenacity can be obtained.

[0017]

The polylactic acid used for the present invention has a relative viscosity (η_{rel}) of 2.7 to 3.9. If it is lower than this range, a polymer becomes poor in heat resistance and no sufficient tenacity can be obtained. In contrast, if it becomes

high, the spinning temperature must be raised and a great thermal degradation is caused during spinning. The relative viscosity is preferably 2.9 to 3.3.

[0018]

As for the relative viscosity of a multifilament, the lower the coefficient of its reduction caused by spinning, the better. For example, in the case of multifilament, the coefficient of viscosity reduction with respect to a polymer is preferably 7% or less. This is because when it is 7% or less, almost no decomposition of polymers occurs during spinning and no troubles such as yarn breakage occur during spinning, so that the spinning property is good, and the tenacity in the drawing process becomes particularly great.

[0019]

The multifilament of the present invention must have an inert of 2% or less. When a multifilament has an inert greater than 2%, the multifilament cannot be used because of its severely poor dyeing unevenness exhibited during dyeing.

The inert is preferably 1% or less.

[0020]

Next, the process for producing of the present invention will be described.

The present invention provides a process for producing a polylactic acid multifilament characterized by melt-spinning a polylactic acid resin having the above-described composition and physical properties, drawing it between a roller heater (1) and a roller heater (2), and heat-setting it with the roller heater (2). A schematic diagram of this process is shown in FIG. 1.

[0021]

In contrast to this, the conventional general drawing method is illustrated in FIG. 2. An undrawn yarn 10 is drawn

between a roller heater (21) and a cold roller (23). Heat-setting is performed with a plate heater (22), followed by winding up through the cold roller. Thus, a drawn yarn 20 is obtained.

[0022]

In the process for producing of the present invention, the temperature of the roller heater is preferably 100°C to 125°C in order to cause a multifilament to orient and crystallize.

[0023]

The heat-setting of the multifilament of the present invention during drawing must be performed with a roller heater (2). By use of a roller heater, a drawing point can be fixed directly below the roller heater, resulting in prevention of unevenness in fineness of fine yarns.

[0024]

It is desirable to set the unevenness in fineness of fine yarns within the range of $\pm 7\%$, more preferably $\pm 5\%$ or less, with respect to the diameter of multifilament. When it is within such ranges, no dyeing unevenness is found during dyeing and favorable dyeing can be performed.

[0025]

Considering the boil-off shrinkage value of fibers to be obtained, the heat set temperature of the roller heater (2) is desirably 125 to 150°C. Further considering the productivity of filaments and so on, a heat set temperature of 135 to 150°C is desirable.

[0026]

[Effect of the Invention]

When drawing a polylactic acid multifilament using the drawing method of the present invention, it is possible to obtain a polylactic acid fiber free from dyeing unevenness during dyeing.

[0027]

[Example]

Hereafter, the present invention will be explained concretely with reference to Examples. First, methods for analyzing physical properties of polymers are introduced.

[0028]

<Molecular weight> <Amount of monomer>

A sample was dissolved in chloroform so that the concentration might become 10 mg/mL. Mw and Mn were measured by GPC analysis using chloroform as a solvent.

RI was used as a detector. Polystyrene was used as a reference material.

In addition, the amount of monomer in a polymer was calculated from the ratio of the components having molecular weights of 1,000 or less.

[0029]

<Relative viscosity η_{rel} >

The relative viscosity was measured with an Ubbelohde's viscosity tube at 20°C after dissolving a sample in a mixed solvent of phenol/tetrachloroethane = 60/40 (weight ratio) so that the concentration of the sample might become 1 g/dL.

[0030]

(Reduction coefficient of viscosity during spinning)

The relative viscosity (η_{rel}) of a multifilament came out of a spinning nozzle was measured and the reduction coefficient of viscosity during spinning was calculated according to the following formula. The residence time of the molten polymer in this Example was about 10 minutes.

Reduction coefficient of viscosity during spinning (%)
= { (Relative viscosity of a polymer - Relative viscosity of filaments) / (Relative viscosity of polymer) } × 100

[0031]

<Sn content>

0.5 g of sample was subjected to wet-ashing with sulfuric acid/nitric acid. The resultant was diluted with water into a 50 mL solution. Thereafter, the Sn content was measured by ICP emission spectrophotometry.

[0032]

(Measurement of tenacity and elongation)

Using a tensile tester manufactured by Shimadzu Corporation, a tensile test was performed under the following conditions, sample length 20 cm, and tensile speed 20 cm/min. The strength at breakage and the elongation at breakage were, respectively, taken as the tenacity and the elongation.

[0033]

(Boil-off shrinkage)

After application of an initial load of 200 mg to a sample having an initial length of 50 cm, followed by immersion of the sample in a boiling water for 15 minutes, followed by drying it in the air for 5 minutes, the boil-off shrinkage was calculated according to the following formula.

$$\text{Boil-off shrinkage (\%)} = (\text{Initial sample length} - \text{Sample length after shrinkage}) / \text{Initial sample length} \times 100$$

[0034]

(Inert)

The inert (U%) was measured using USTER-TESTER 4 by Zwellwerger-Uster Corporation at a measuring speed of 50 m/min and a twisting speed of 5,000 rpm.

[0035]

(Fineness unevenness of yarn)

Using USTER-TESTER 4 by Zwellwerger-Uster Corporation, the variation, in terms of \pm percentage, of the diameter of a multifilament obtained at a measuring speed of 50 m/min and a

twisting speed of 5000 rpm, was measured.

[0036]

(Dyeing property)

A filament after drawing was woven into a textile, which was then subjected to normal pressure dyeing using a disperse dye. Thereafter, the dyeing property was rated into the following two levels (, ×) based on dyeing unevenness, dimension stability, pilling, etc.

: Dyeing property is good.

×: Dyeing unevenness is poor.

[0037]

(Fluff)

The condition of fluff formation in a yarn wound-up during drawing was rated based on the following two-level standard (, ×).

: No formation of fluff is found.

×: Formation of fluff is found.

[0038]

[Polymerization of a polymer]

A polylactic acid was polymerized by the usual method using L-lactide and D-lactide as raw materials and tin octylate as a polymerization catalyst. For comparison, a polymer containing 0.1 mol% of trimellitic acid as a cross linking agent was also polymerized. The polymers obtained were subjected to solid-state polymerization at 135°C to reduce the amount of residual monomers. However, for comparison, the polymers were partially left without being subjected to the solid-state polymerization.

[0039]

Examples 1 to 2, Comparative Examples 1 to 8

Each polylactic acid polymer was molten at a

predetermined temperature and was extracted from a spinneret 0.3 mm in diameter. The extrudate was wound up at 3,000 m/min and was drawn to form a multifilament of 75d/24f, which was then rated its dyeing property.

[0040]

Comparative Examples 1 to 2 are results in the case where there were much amounts of residual Sn or monomers. When there were much amounts of residual Sn or monomers, there was a significant reduction in viscosity during spinning and therefore the spinning property was poor. The formation of fluff was found during drawing and pilling was caused during dyeing; thus, the condition was poor.

[0041]

In Comparative Example 3, a low strength was caused by a low polymer viscosity and a low molecular weight (M_w , M_n), and the formation of fluff was found during drawing, so that the dyeing property was poor. In Comparative Example 4, there was the necessity of raising the spinning temperature because of the high polymer viscosity and the high molecular weight (M_w , M_n), and therefore, there was a great reduction in viscosity during spinning and also the formation of fluff was found during drawing and pilling was caused during dyeing. Thus, the conditions were poor.

[0042]

Comparative Example 5 is a polymer having physical properties almost the same as Example 1 except whether a branched structure is present or not. However, in Comparative Example 5 where there is a branched structure, the formation of fluff was found during drawing and the dyeing property was poor.

[0043]

Comparative Examples 7 to 8 and Examples 1 to 2 are

comparison between the case of performing the heat setting after drawing by use of a roller heater and the case of doing that by use of a plate heater wherein the same polymer was used. In the filaments resulting from the use of the plate heater, even when the setting temperature was varied, elongation points were not set and the inert nor the unevenness of yarn was improved and dyeing unevenness during dyeing was caused; thus, the conditions were poor. As for the filaments resulting from the use of the roller heater, there was no problem in unevenness of yarn and good dyeing properties were obtained.

[0044]

[Table 1]

	Comparative Examples							
No	1	2	3	4	5	6	7	8
Sn content (ppm)	62	18	16	15	19	21	16	←
Polymer relative viscosity (η_{rel})	2.94	2.92	2.50	4.02	3.04	3.05	3.05	←
Amount of monomer (weight %)	0.24	1.02	0.25	0.24	0.26	0.27	0.24	←
Mw/ 10^4	13.5	14.4	10.0	23.8	14.8	14.5	14.8	←
Mn/ 10^4	6.6	7.0	5.0	12.1	7.6	7.1	7.6	←
Branched structure	Non	Non	Non	Non	Yes	Non	Non	←
L-isomer (%)	95.5	98.2	97.6	97.0	99.0	92.6	98.6	←
Spinning temperature (°C)	230	230	230	245	230	230	230	230
Reduction coefficient of viscosity during spinning (%)	18	10	16	15	6	3	4	4
Drawing ratio	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Roller heater (1) °C	110	110	110	110	110	110	110	110
Roller heater (2) °C	135	135	135	135	135	135	-	
Roller heater (3) °C	-	-	-	-	-	-	135	115
Tenacity (g/d)	3.00	3.78	3.21	4.02	3.98	3.03	5.12	5.15
Elongation (%)	26.3	27.6	26.8	30.2	29.6	30.3	30.3	30.5
Boil-off shrinkage (%)	11.2	10.2	10.2	10.3	10.2	30.5	9.6	15.0
Inert (U%)	1.78	1.23	1.83	1.82	1.54	1.56	3.80	2.50
Unevenness of yarn (%)	±6	±5	±5	±6	±5	±5	±15	±10
Fluff	x	x	x	x	x			
Dyeing property	x	x	x	x	x	x	x	x

	Example	
No	1	2
Sn content (ppm)	16	←
Polymer relative viscosity (η_{rel})	3.05	←
Amount of monomer (weight %)	0.24	←
$M_w/10^4$	14.8	←
$M_n/10^4$	7.6	←
Branched structure	Non	←
L-isomer (%)	98.6	←
Spinning temperature (°C)	230	230
Reduction coefficient of viscosity during spinning (%)	4	4
Drawing ratio	1.7	1.7
Roller heater (1) °C	110	110
Roller heater (2) °C	135	150
Roller heater (3) °C	-	-
Tenacity (g/d)	5.15	5.18
Elongation (%)	28.7	27.6
Boil-off shrinkage (%)	9.6	8.0
Inert (U%)	1.20	1.19
Unevenness of yarn (%)	±5	±5
Fluff		
Dyeing property		

[Brief Description of the Drawings]

[FIG. 1]

A schematic diagram of a drawing process of the present invention.

[FIG. 2]

A schematic diagram of a drawing process of the conventional method.

[Explanations of Letters or Numerals]

1, 2 **Roller heater**
10 **Non-drawn yarn**
20 **Drawn yarn**
21 **Roller heater**
22 **Plate heater**
23 **Cold roller**

[Title of Document] Drawings
[FIG.1]
[FIG. 2]

[Title of Document] Abstract

[Abstract]

[Subject]

To provide a polylactic acid fiber excellent in dyeing property and a method of its production.

[Solving Means]

A polylactic acid multifilament characterized by using a polylactic acid resin, having an inert of 2.0 or less and having a boil-off shrinkage of 12% or less wherein the polylactic acid comprises 98% or more of L-isomer and has a relative viscosity of 2.7-3.9, the amount of monomer is 0.5 % by weight or less, the content of Sn (tin) is 30 ppm or less and the polylactic acid is in a straight chain form.

[Selected Drawing] FIG. 1

